

明細書

リチウム二次電池負極部材およびリチウム二次電池

技術分野

5 この発明は、高安全性かつ高容量でサイクル特性に優れたりチウム二次電池の負極部材およびそれを用いたリチウム二次電池に関するものである。

背景技術

リチウムイオン二次電池の体積及び重量容量密度を向上させることを目的として、従来のグラファイト内へのリチウムイオンのインターカレーショントを利用する方法ではなく、リチウム金属の状態で負極電極に蓄積する方法が検討されているが、この方法は、リチウム金属と有機電解液が反応し、充放電時にリチウムが樹枝状晶となって析出するデンドライト成長が起こり、そのために負極の利用効率が低下してサイクル寿命が短くなるほか、正極との内部短絡を引き起こし、最終的には爆発に至る危険性がある。

このデンドライト成長を抑えるための手法として、リチウム金属の表面にポリマー膜やフッ化物膜、炭酸化合物膜、酸化物膜、酸窒化物膜、硫化物膜等の固体電解質膜を形成することが従来検討されており、US 5, 314, 765 (claim 1参照)、US 6, 025, 094 (claim 1および4参照)、特開2000-340257 (請求項6および7参照)、特開2002-329524 (請求項1および9参照) にこれらの膜が開示されている。

リチウム金属層は、単位体積および重量当たりの電池容量を上げる目的から、その厚みを 20 μm 以下、好ましくは 5 μm 程度に抑える必要があるが、この厚み領域になるとリチウムの自立箔では機械的強度が弱すぎて使用できず、従って、強度のある銅箔等の集電体を基材にしてその上にリチウム箔を貼り合わせること、あるいは蒸着法等の気相堆積法で基材上にリチウム金属層を形成することが必要になる。

従来、リチウムイオン二次電池の負極の基材には、銅箔等の電気伝導体が使用されている。

一方、リチウム金属上に固体電解質膜を形成してデンドライト成長を抑制する手
法においては、負極の作製過程やハンドリング工程などにおいて加水分解性の強い
リチウム金属層および硫化物系固体電解質の部分的劣化が起こる可能性があり、固
体電解質膜による被覆効果が発揮されなくなることが想定される。そのような事態
5 が起こると、劣化部において固体電解質膜を破壊してデンドライト成長が起り、
サイクル寿命の低下を招く。また、基材に電気伝導性の材質を使用している場合に
は負極に電子が供給され続けるため、その部分で充放電が集中する可能性が高くな
る。さらには、デンドライト成長の進行により正極との内部短絡を引き起し、最終
的には爆発に至る危険性を有している。

10

発明の開示

この発明は、かかる不具合を解消してリチウム二次電池用負極部材のサイクル特
性と安全性を高めることを課題としている。

発明者等は、基材として電気的絶縁体を使用することにより、基材上にリチウム
15 金属膜と固体電解質膜を形成したリチウム二次電池負極部材におけるデンドライ
トの集中的成長の技術的課題が解決されることを見いだした。特に、基材として有
機高分子材料を使用することによりデンドライト成長の抑制効果を高めることができ
る。

また、金属基材上に電気的絶縁体層を設けてこれを基材とする構造でも同一課題
20 を解決することができる。金属基材は、銅、鉄、ステンレス、ニッケル、アルミニ
ウムの何れであってもよい。また、電気的絶縁体層は有機高分子材料をコーティン
グして形成されるものでよく、この場合、基材のベースとなる部分が金属箔である
ので負極の機械的強度も十分に確保することができる。

有機高分子材料としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリビニールが通
25 常使用されるが、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、ポリエーテル、ポリウ
レタン、またはポリカーボネートでもよく、これ等を使用しても発明の目的を達成
することができる。

この発明の負極部材は、これらの絶縁性基材上に形成したリチウム金属層を負極
活物質として働かせ、同時に集電体としても機能させる。

これにより、不足の事態が生じて固体電解質膜の性能が低下し、局所的なデンドライト成長が発生しても、その部分のリチウム金属が消耗すれば自動的に電子の供給が停止し、その部位で集中的な充放電が繰り返される危険性がなくなる。

この発明においては、かかる負極部材を使用したリチウム二次電池も併せて提供する。

図面の簡単な説明

図1は、この発明の負極部材の一例を示す断面図である。

図2は、負極部材の他の実施形態を示す断面図である。

10

発明を実施するための最良の形態

[実施例1]

厚さ100μm、直径30mmのポリエチレンフィルムを基材にして、図1に示すようにそのポリエチレンフィルム1の裏面全面と側面と上面の周辺部の約0.5mm幅の領域に蒸着法により銅薄膜2を0.1μm厚に形成した。

そして、引き続き、上面全面に蒸着法でリチウム金属膜3を形成した。このリチウム金属膜3の膜厚は5μmであった。膜厚の測定は触針式段差計を用いて行った。さらに、リチウム金属膜3上に、リチウム(Li)－リン(P)－イオウ(S)組成の固体電解質膜4を蒸着法により0.5μm厚に形成して負極部材5とした。なお、固体電解質膜4は分析の結果、Li34原子%、P14原子%、S52原子%組成の非晶質体であった。

正極は、活物質となるLiCO₂粒子、電子伝導性を付与する炭素粒子、及びポリフッ化ビニリデンを有機溶媒と共に混合し、アルミニウム箔上に塗布して作製した。活物質層は、厚みが100μm、容量密度が3mA h (ミリアンペア・時)/cm²、総容量21mA hであった。また、正極の直径は30mmであった。

露点-80℃以下のアルゴンガス雰囲気下で、前述の負極部材5、セパレータ(多孔質ポリマーフィルム)、及び正極部材をコイン型セル内に設置し、さらにエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合液に電解塩として1モル%のLiPF₆を溶解させた有機電解液を滴下してリチウム二次電池を100個作製した。

次に、この試作品について充放電のサイクル試験を行った。このサイクル試験は、10 mA 定電流、充電 4.2 V、放電 3.0 V の条件で実施した。そのサイクル試験の結果（寿命）を表 1 に試料 N o. 1 として示す。この結果から判るように、試料 N o. 1 は 500 サイクル後も 100 個すべてが内部短絡を起こしていない。また、容量の低下も見られず、良品の歩留りは 100 % であった。

充放電サイクル試験後、コインセルを分解して負極を取り出し、その負極について走査型電子顕微鏡（S E M）による観察とエネルギー分散 X 線分析（E D X）を行った。その結果、95 個のリチウム二次電池負極についてはリチウム金属のデンドライト成長は見られず、負極面に固体電解質膜が保持されていることが確認された。

また、残りの 5 個の電池負極については、固体電解質膜が部分的に破壊され、局所的にデンドライト成長が起きていることが観察されたが、初期段階でそのデンドライト成長が停止して発生部位は負極の表面近傍に限られていた。

〔実施例 2〕

図 2 に示すように、厚さ 10 μm 、直径 30 mm の銅箔 6 の上面に、上面の周辺部 0.5 mm 幅の部分を残してポリプロピレン膜 7 をキャスティング法で 1 μm 厚にマスク形成した。

引き続き、上面全面に蒸着法によりリチウム金属膜 3 を形成した。このリチウム金属膜 3 の膜厚は 5 μm であった。膜厚の測定は触針式段差計を用いて行った。さらに、リチウム金属膜 3 上に、リチウム（L i）-リン（P）-イオウ（S）組成の固体電解質膜 4 を蒸着法により 0.2 μm 厚に形成して負極部材 5 A とした。なお、固体電解質膜 4 は分析の結果、L i 34 原子%、P 14 原子%、S 52 原子% 組成の非晶質体であった。

正極は、活物質となる L i C o O₂ 粒子、電子伝導性を付与する炭素粒子、及びポリフッ化ビニリデンを有機溶媒と共に混合し、アルミニウム箔上に塗布して作製した。活物質層は、厚みが 100 μm 、容量密度が 3 mA h (ミリアンペア・時) / cm²、総容量 21 mA h であった。また、正極の直径は 30 mm であった。

露点 -80 °C 以下のアルゴンガス雰囲気下で、前述の負極部材 5 A、セパレータ（多孔質ポリマーフィルム）、及び正極部材をコイン型セル内に設置し、さらにエ

チレンカーボネートとプロピレンカーボネートの混合液に電解塩として 1 モル% の LiPF₆ を溶解させた有機電解液を滴下してリチウム二次電池を 100 個作製した。

その後、この試作品について充放電のサイクル試験を行った。サイクル試験の条件は実施例 1 と同じく、10 mA 定電流、充電 4.2 V、放電 3.0 V とした。そのサイクル試験の結果を表 1 に試料 N o. 2 として示す。この結果から判るように、試料 N o. 2 は 500 サイクル後も 100 個すべてが内部短絡を起こしていない。また、容量の低下も見られず、良品の歩留りは 100 % であった。

充放電サイクル試験後、実施例 1 と同様にコインセルを分解して負極を取り出し、その負極について走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察とエネルギー分散 X 線分析 (EDX) を行った。その結果、95 個のリチウム二次電池負極についてはリチウム金属のデンドライト成長は見られず、負極面に固体電解質膜が保持されていることが確認された。

また、残りの 5 個の電池負極については、固体電解質膜が部分的に破壊され、局所的にデンドライト成長が起きていることが観察されたが、初期段階でそのデンドライト成長が停止して発生部位は負極の表面近傍に限られていた。

〔実施例 3〕

実施例 1 と同様の構成で、基材材質を変えた電池を各 100 個作製し、得られた電池（試料 N o. 3 ~ 9）のサイクル特性を実施例 1 と同じ方法で調査した。その結果を表 1 に示す。

この試料 N o. 3 ~ 9 も良品歩留りは全て 100 % であった。

表 1

試料	負 極 基 材		試験結果
	基材材質	同厚み (μm)	
No. 1	ポリエチレン	1 0 0	1 0 0
No. 2	銅／ポリプロピレン	1.0／1	1 0 0
No. 3	ポリエチレンテレフタート (商品名; テトロン)	1 0	1 0 0
No. 4	芳香族ポリアミド (商品名; N o m e x)	1 0	1 0 0
No. 5	ポリアミド (商品名; N y l o n)	1 0	1 0 0
No. 6	芳香族ポリイミド	5	1 0 0
No. 7	ポリエチレンオキシド	1 0	1 0 0
No. 8	ポリウレタン	1 5	1 0 0
No. 9	ポリカーボネート	1 0	1 0 0

〔比較例 1〕

比較試験として、実施例 1 と同様の構成で基材として圧延銅箔を用い、その上にリチウム金属膜と固体電解質膜を形成した部材を負極とするリチウム二次電池を 5 100 個作製し、実施例 1 と同じ条件で充放電のサイクル試験を行った。

その結果、97 個の電池がほぼ 300～500 サイクルにて電圧上昇によりサイクルが停止した。また、残り 3 個については、100 サイクル程度で短絡が生じた。

また、充放電サイクル試験後、コインセルを分解して負極を取り出し、その負極 10 について走査型電子顕微鏡 (S E M) による観察とエネルギー分散 X 線分析 (E D X) を行ったところ、300 サイクル以上の寿命を示した電池の負極についてはリチウム金属のデンドライト成長は見られず、負極面に固体電解質膜が保持されていることが確認されたが、短絡を生じた負極については局所的デンドライト成長が起 こり、その成長が正極まで至っていることが確認された。

産業上の利用可能性

以上述べたように、この発明によれば、負極部材の基材を電気的絶縁体や金属基材上に電気的絶縁体層を設けた部材で形成し、その上にリチウム金属膜と固体電解質膜を設けるので、リチウム金属と有機電解液が反応して起こるデンドライト成長が抑制され、また、局所的なデンドライト成長が仮に生じてもその部位のリチウム金属の消耗により電子の供給が自動的にストップし、これにより、デンドライト成長に起因した短絡が無くなり、エネルギー密度が高くて充放電サイクル特性に優れた安定性、安全性の高いリチウム二次電池が得られる。

請求の範囲

1. 基材上にリチウム金属膜を形成し、さらにその上に無機固体電解質膜を形成したリチウム二次電池負極部材において、基材が電気的絶縁体であることを特徴とするリチウム二次電池負極部材。
5
2. 金属基材上にリチウム金属膜を形成し、さらにその上に無機固体電解質膜を形成したリチウム二次電池負極部材において、金属基材とリチウム金属膜の界面に電気的絶縁体層が設けられていることを特徴とするリチウム二次電池負極部材。
3. 電気的絶縁体が有機高分子物質であることを特徴とする請求項1又は2に記載のリチウム二次電池負極部材。
10
4. 基材が、銅、鉄、ステンレス、ニッケル、アルミニウムの中のいずれかであることを特徴とする請求項2に記載のリチウム二次電池負極部材。
5. 有機高分子物質が、ポリエチレン、ポリプロピレンのいずれかであることを特徴とする請求項3に記載のリチウム二次電池負極部材。
6. 有機高分子物質が、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、ポリエーテル、
15 ポリウレタン、ポリカーボネートの中のいずれかであることを特徴とする請求項3に記載のリチウム二次電池負極部材。
7. 請求項1又は2記載の負極部材を用いて構成されるリチウム二次電池。

要約書

充放電時にリチウム金属が有機電解液と反応して生じるデンドライト成長を抑制してサイクル特性と安全性を高めたリチウム二次電池用の負極部材を提供する。

5 基材上にリチウム金属膜 3 を形成し、さらにその上に無機固体電解質膜 4 を形成したリチウム二次電池負極部材 5 の基材を、ポリエチレンフィルム 1 等の電気的絶縁体で形成した。金属基材とリチウム金属膜の界面に電気的絶縁体層を設けたものを基材として使用してもよい。

FIG. 1

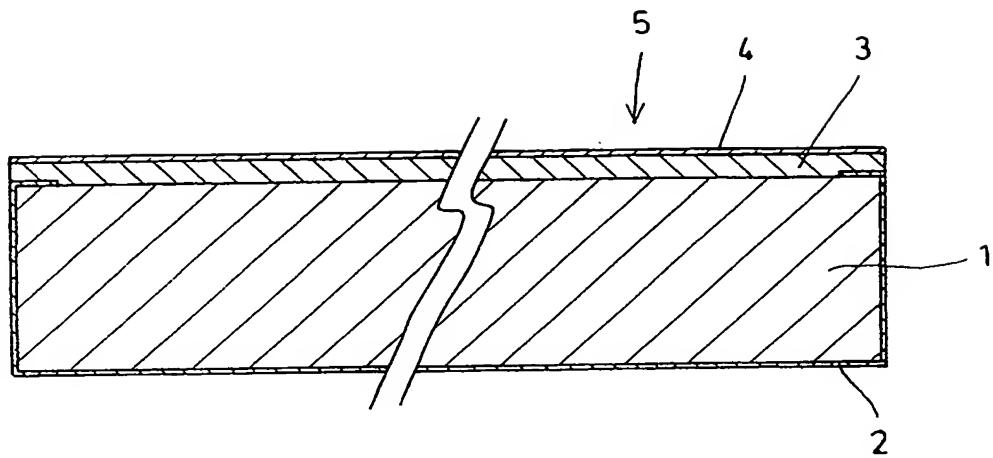


FIG. 2

